

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of :

Dae-Hoon KIM et al. :

Serial No.: [NEW] : Attn: Applications Branch

Filed: June 23, 2003 : Attorney Docket No.: SEC.1013

For: CLEANING SOLUTION AND METHOD FOR CLEANING CERAMIC PARTS
USING THE SAME

CLAIM OF PRIORITY

Honorable Assistant Commissioner for Patents and Trademarks,
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants, in the above-identified application, hereby claim the priority date
under the International Convention of the following Korean application:

Appln. No. 2002-35422 filed June 24, 2002

as acknowledged in the Declaration of the subject application.

A certified copy of said application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

VOLENTINE FRANCOS, PLLC



Adam C. Volentine
Registration No. 33,289

12200 Sunrise Valley Drive, Suite 150
Reston, Virginia 20191
Tel. (703) 715-0870
Fax. (703) 715-0877

Date: June 23, 2003

대한민국특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

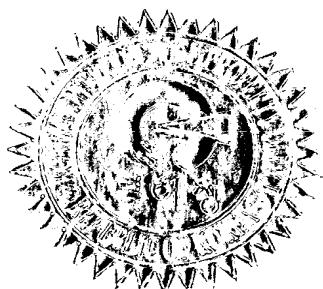
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2002년 제 35422 호
Application Number PATENT-2002-0035422

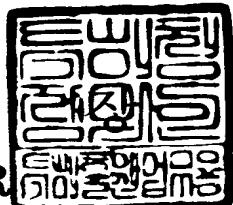
출원년월일 : 2002년 06월 24일
Date of Application JUN 24, 2002

출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

2002 년 07 월 05 일



특허청
COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【제출일자】 | 2002.06.24 |
| 【발명의 명칭】 | 세정액 및 이를 사용한 세라믹 부품의 세정 방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | Cleaning Solution and Method of Cleaning Ceramic Part |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성전자 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-104271-3 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 박영우 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000230-2 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-030203-7 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 김대훈 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,Dea Hoon |
| 【주민등록번호】 | 720304-1173717 |
| 【우편번호】 | 442-470 |
| 【주소】 | 경기도 수원시 팔달구 영통동 990-17 B05 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 전상문 |
| 【성명의 영문표기】 | CHON,Sang Mun |
| 【주민등록번호】 | 551127-1155417 |
| 【우편번호】 | 449-913 |
| 【주소】 | 경기도 용인시 구성면 보정리 동아솔레시티 108-1201 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 김진성 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,Jin Sung |
| 【주민등록번호】 | 630208-1226419 |
| 【우편번호】 | 442-470 |

| | |
|------------|---|
| 【주소】 | 경기도 수원시 팔달구 영통동 989-2 살구골현대아파트 728-1204 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 전필권 |
| 【성명의 영문표기】 | JUN,Pill Kwon |
| 【주민등록번호】 | 630807-1067318 |
| 【우편번호】 | 449-846 |
| 【주소】 | 경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차아파트 510-203 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 박동진 |
| 【성명의 영문표기】 | PARK,Dong Jin |
| 【주민등록번호】 | 670701-1347831 |
| 【우편번호】 | 447-310 |
| 【주소】 | 경기도 오산시 갈곶동 동부2차아파트 105-504 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 김정주 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,Jaung Joo |
| 【주민등록번호】 | 690123-1010920 |
| 【우편번호】 | 442-470 |
| 【주소】 | 경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 973-3 우성아파트 821-1504 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 류재준 |
| 【성명의 영문표기】 | RYU,Jae Jun |
| 【주민등록번호】 | 690904-1067022 |
| 【우편번호】 | 151-069 |
| 【주소】 | 서울특별시 관악구 봉천본동 두산아파트 103-1804 |
| 【국적】 | KR |
| 【심사청구】 | 청구 |

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
박영우 (인)

【수수료】

| | | | | |
|----------|----|---|-------------------|---|
| 【기본출원료】 | 20 | 면 | 29,000 | 원 |
| 【가산출원료】 | 6 | 면 | 6,000 | 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 | 건 | 0 | 원 |
| 【심사청구료】 | 25 | 항 | 909,000 | 원 |
| 【합계】 | | | 944,000 | 원 |
| 【첨부서류】 | | | 1. 요약서·명세서(도면)_1통 | |

【요약서】**【요약】**

세정액 및 이를 사용한 세라믹 부품의 세정 방법이 개시되어 있다. 5 내지 10 중량%의 불화물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50 중량%의 물을 포함하는 세정액을 제공한다. 상기 세정액에 세라믹 부품을 침지 한 후 상기 세정액을 헹구어 냄으로서, 플라즈마 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 세정할 수 있다.

【대표도】

도 2

【명세서】**【발명의 명칭】**

세정액 및 이를 사용한 세라믹 부품의 세정 방법{Cleaning Solution and Method of Cleaning Ceramic Part}

【도면의 간단한 설명】

도 1a 내지 도 1c는 포토레지스트 패턴을 사용하여 산화막 및 반사 방지막을 식각하여 콘택을 형성하는 공정을 설명하기 위한 단면도들이다.

도 2는 본 발명의 세정액을 사용하여 식각 장치의 세라믹 부품을 세정하는 제1 방법을 나타내는 공정도이다.

도 3은 본 발명의 세정액을 사용하여 식각 장치의 세라믹 부품을 세정하는 제2 방법을 나타내는 공정도이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 세정액 및 이를 사용한 세라믹 부품의 세정 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라즈마 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 세정하기에 적합한 세정액 및 이를 사용한 세정 방법에 관한 것이다.

<5> 반도체 제조공정은 박막을 덮고 이후에 필요한 부분만을 남기고 그외의 부분을 식각하는 공정(dry etching process)을 포함한다. 상기 식각 공정은 여러 종류의 프로세스 가스(process gas)와 이들의 반응성 및 공정의 조건을 최적화시켜 주기 위한 고주파,

초고주파, 및 이를 응용한 각종 플라즈마 발생 장치들을 사용하게 된다. 이러한 식각 장치들은 절연성이 우수한 각종의 세라믹 물질의 부품을 포함하고 있다.

- <6> 상기 식각 장치를 사용하여 기판 상의 식각 대상막을 식각하면, 반도체 기판 상의 식각 대상막 및 포토레지스트 패턴과 식각 가스와 반응에 의한 식각 부산물들이 발생한다. 상기 식각 부산물들은 상기 세라믹 물질의 부품들에 흡착되어 상기 부품들을 오염시킨다. 상기 세라믹 부품들이 오염되어 있는 식각 장치를 사용하여 기판에 형성되어 있는 막을 식각할 경우, 상기 세라믹 부품들에 흡착된 오염물이 기판 상으로 떨어져 파티클로 작용하므로 수율 저하를 초래한다.
- <7> 상기 문제점을 최소화하기 위해, 각각의 식각 장치별로 세정 주기를 정하여 세라믹 부품들을 세정하여 왔다. 상기 세라믹 부품들을 세정할 수 있는 방법의 예로서는, 딱딱한 섬유로 문지르는 방법, 비즈 처리 방법 및 드라이 아이스를 이용하는 방법 등을 들 수 있다.
- <8> 그러나, 딱딱한 섬유로 문지르는 방법은, 부품 표면의 손상, 장시간의 작업 소요, 다수의 작업 인력이 필요하다. 상기 비즈 처리 방법은 세정 설비 및 비즈 등이 갖추어져야 하므로 작업이 번거롭고, 작업시간이 장시간 소요된다. 그리고, 상기 드라이 아이스를 이용하는 방법은 세정 설비의 비용이 높고, 극 저온 작업으로 인해 작업자의 안전 사고가 유발될 가능성이 있다.
- <9> 따라서, 세정 방법이 간편하고, 저 비용으로 고효율을 갖는 세정액을 사용한 습식 세정 방법이 요구되고 있다. 반도체 공정을 수행하는 중에 세정액을 사용하여 세정하는 다양한 예는 다음과 같다.

- <10> 일본 공개 특허 평8-306651호에서는 반도체 기판을 세정하기 위한 불화물 이온은 0.15mol 이상을 함유한 조성물을 개시하고 있다.
- <11> 또한 미국 특허 제5,709,756호에서는 기판 상에 형성된 유기물을 제거하기 위해 하이드로 옥시 아민과 불화 암모늄으로 이루어진 세정액이 개시되어 있다.
- <12> 그러나 상기 예시된 세정액 및 세정 방법은 반도체 기판 상에 남아있는 유기물 또는 폴리머를 제거하기 위한 것으로서, 식각 장비 내에 장착되는 세라믹 부품들을 세정하는 방법으로 사용하기에는 적합하지 않다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 따라서, 본 발명의 제1 목적은 플라즈마 처리시에 발생한 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 세정하기에 적합한 세정액을 제공하는데 있다.
- <14> 본 발명의 제2 목적은 플라즈마 처리시에 발생한 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 세정하기에 적합한 세정 방법을 제공하는데 있다.
- <15> 본 발명의 제3 목적은 식각 부산물이 흡착되어 있는 식각 장비 내의 세라믹 부품을 세정하기에 적합한 세정 방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <16> 상기 제1 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 5 내지 10 중량%의 불화물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50 중량%의 물을 포함하는 세정액을 제공한다.
- <17> 상기 세정액 100 중량부를 기준으로 0 내지 10 중량부의 $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 를 더 포함할 수도 있다.

- <18> 상기 제2 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- <19> i) 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품을 5 내지 10 중량%의 불화물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50 중량%의 물을 포함하는 세정액에 침지하는 단계;
- <20> ii) 상기 세라믹 부품을 린스하는 단계; 및
- <21> iii) 상기 세라믹 부품을 열처리하는 단계를 수행하여 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품을 세정한다.
- <22> 상기 제3 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- <23> i) 소정의 막들이 형성되어 있는 반도체 기판을 건식 식각 장비 내에 인입하여 식각 대상막을 식각하는 단계;
- <24> ii) 상기 식각 장비에서 세라믹 부품을 분리시켜 5 내지 10 중량%의 불화물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50 중량%의 물을 포함하는 제1 세정액에 침지하는 단계;
- <25> iii) 상기 세라믹 부품을 강알칼리계 용액으로 이루어진 제2 세정액에 침지하는 단계;
- <26> iv) 상기 세라믹 부품을 린스하는 단계; 및
- <27> v) 상기 세라믹 부품을 열처리하는 단계 수행하여 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품을 세정한다.
- <28> 이하에서는, 반도체 제조 공정 중에 포토레지스트 패턴을 사용하여 산화막 및 반사 방지막을 식각함으로서 콘택을 형성하는 공정을 도 1a내지 도 1c를 참조로 설명한다.

- <29> 도 1a를 참고하면, 반도체 기판(11) 상에 산화물을 약 4000Å의 두께로 도포하여 절연막(12)을 형성하도록 한다. 이어서, 상기 웨이퍼상에 반사방지막 성분을 도포하여 반사방지막(13)을 형성하도록 한다. 구체적인 반사방지막 성분으로서는 EUV44(낫산 케이칼), SNAC90(낫산 케이칼) 등이 사용될 수 있으며 이러한 ARC 성분의 기본 수지는 폴리아크릴레이트이며 여기에 치환기로 안트라센(antracene)이 일부 치환되어 있고 첨가물로서 교차결합제(cross-linker)가 포함되어 있다. 이러한 성분을 절연막 상에 도포하고 열을 가하면 교차결합제에 의하여 가교 결합된 폴리머가 형성되어 대부분의 용매에 대하여 불용성인 화합물이 된다.
- <30> 반사방지막은 굴절률에 따라 그 두께가 가변적일 수 있는데, 통상 약 400~600Å 정도의 두께가 되도록 형성한다. 이러한 반사방지막은 이후 포토리소그라피 공정의 수행 시 노광되는 광의 굴절 계수를 줄여 주는 것인데 하부막질로 인한 빛의 난반사에 의한 공정 불량을 방지한다.
- <31> 이어서, 상기 반사방지막(13)의 상부에 포토레지스트를 약 10000Å 두께로 도포하여 포토레지스트막(14)을 형성한다.
- <32> 도 1b를 참고하면, 소정의 패턴을 갖는 마스크 패턴을 개재하고 소정의 영역을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴(14a)을 형성한다. 노광시에는 상기 반사방지막이 하부막에 의한 빛의 반사를 방지해 주어 패턴 프로파일이 향상된다.
- <33> 도 1c를 참고하면, 이후 포토레지스트 패턴(14a)에 의해 노출된 반사방지막(13)을 통상의 방법에 따라 건식 식각하고, 이어서 절연막(12)을 식각하여 상기 절연막(12)의 소정 부위에 콘택홀(20)을 형성한다.

- <34> 상기 식각 공정은 플라즈마를 발생시키는 식각 장치를 이용하여 화학적 반응에 의해 막을 제거하는 공정이다. 상기 식각 공정은 CxFy계 가스, 산소, 아르곤 및 CO의 혼합 가스를 식각 반응 가스로 사용한다.
- <35> 상기 식각 장치를 이용하여 소정의 막을 식각할 경우, 상기 식각 가스들이 반도체 기판 상의 막들과 반응한 후 발생되는 반응 부산물들은 외부로 배기되어야 한다. 그러나, 상기 발생된 반응 부산물들이 완전하게 외부로 배기되지는 못한다. 때문에, 일부 반응 부산물들은 상기 식각 장치 내부의 각종 파트들에 부착된다.
- <36> 상기 식각 장치를 이용하여 식각을 수행할 때, 식각을 수행하는 대상막은 계속 달라지고 이에 따라 식각 반응 가스의 종류도 달라지게 된다. 그러므로, 상기 반응 부산물들은 다양한 성분을 갖는 중합체(polymer)로 형성된다. 그리고, 상기 반응 부산물들은 시간이 경과함에 따라 딱딱하게 경화되어 제거가 어려운 상태로 변하게 된다.
- <37> 상기 도 1a 내지 도 1c를 참조로 하여 설명한 공정은 포토레지스트 패턴을 개재한 상태에서 식각을 수행하여 콘택홀을 형성하는 공정이었다. 그러나, 반도체 제조 공정 중에는 상기 포토레지스트 패턴을 개재하지 않은 상태에서 식각을 수행하는 공정도 있다. 경험적으로, 상기 포토레지스트 패턴을 개재하지 않은 상태에서 식각을 수행하는 경우에는 식각 장치 내에 반응 부산물이 더욱 단단하게 부착된다. 때문에, 상기 포토레지스트 패턴을 개재하지 않은 상태에서 식각을 수행하는 식각 장치에서, 상기 식각 장치에 부착된 반응 부산물을 세정하기는 상대적으로 더 어렵다.
- <38> 본 발명에서는 상기 식각 장치에 포함되는 파트들 중에서 세라믹 물질로 형성된 파트에 부착되어 있는 반응 부산물들을 용이하게 제거할 수 있는 세정액을 제시하는 것이다.

<39> 상기 세정액에 의해 제거되어야할 성분들을 조사하기 위해, 각기 다른 조건에서 식각을 수행한 이 후 발생되는 반응 부산물의 주요 성분을 조사하여 표 1 및 표2에 제시하였다.

<40> 먼저, 포토레지스트 패턴을 사용하여 식각 공정을 수행하는 경우를 표 1에 제시하였다. 그리고 포토레지스트 패턴을 사용하지 않고 식각 공정을 수행하는 경우를 표 2에 제시하였다.

<41> 【표 1】

| | 식각 대상막 | 식각 가스 | 주요 반응 부산물 |
|--------------|--------------------------|--|--------------|
| 산화물계막 식각공정 | SiN/BPSG | CxFy/O ₂ /Ar | C, F, O, |
| | PE-TEOS/SiO ₂ | CxFy/O ₂ /Ar/N ₂ | C, F, |
| 폴리실리콘계막 식각공정 | Si | CxFy/O ₂ /Cl/HBr | C, Si, O, Cl |
| | poly/WSix | SxFy/O ₂ /Cl/HBr | C, Si, O, Cl |
| 금속계막 식각 공정 | TiN/Al, TiN/Ti | SxFy/Cl | C, O, Cl, Al |

<42> 이하, 표 1을 참조하여 설명한다.

<43> 반도체 공정에서 상기 포토레지스트 패턴을 사용하여 식각 공정을 수행하는 경우의 식각 대상막은 크게 산화물계막, 폴리실리콘계막, 및 금속계막으로 나눌 수 있다. 상기 산화물계막은 예컨대 BPSG막 및 PE-TEOS막 등으로 형성된다. 그리고, 상기 막들의 상부에 포토레지스트 패턴 형성을 위한 노광 공정에서 난반사를 방지하기 위한 반사 방지막으로서, 실리콘 질화막이 형성된다.

<44> 폴리실리콘계막은 폴리 실리콘막과 실리사이드 막이 적층된 복합막을 포함하며, 트랜치 형성을 시에 식각 대상이 되는 실리콘 기판도 포함한다.

- <45> 또한, 금속계막은 베리어 금속막과 금속막이 적층된 복합막을 포함한다.
- <46> 상기 열거된 막들을 각각의 조건에 의해 식각한 후, 식각 장비의 세라믹계 파트에 부착되어 있는 반응 부산물의 성분을 조사하였다. 상기 성분은 C, F, O, Si, Cl, Al, Ti 중 적어도 어느 하나를 포함하였다.
- <47> 이어서, 표 2를 참조하여 설명한다.
- <48> 【표 2】

| | 식각 대상막 | 식각 가스 | 주요 반응 부산물 |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| 하드 마스크에 의한 식각 | SiO ₂ /SiN | CxFy/O ₂ /Ar | C, F |
| 스페이서 형성 및 식각 저지막 식각 | SiN | CxFy/O ₂ /Ar | C, F |
| 에치백 | poly | CxFy/O ₂ /Cl | C, F, Cl, Al |
| | W | O ₂ /Ar | Ti, W, C, F, O, N |

- <49> 반도체 공정에서 상기 포토레지스트 패턴을 사용하지 않고 식각 공정을 수행하는 경우는, 하드 마스크에 의한 패턴 형성, 스페이서 형성, 식각 저지막의 식각 및 에치백 등을 포함한다. 상기 공정 시에 식각되는 막들은 산화막, 질화막, 폴리막등을 포함한다.
- <50> 상기 열거한 공정들을 수행하기 위해 각각의 조건에 의해 막을 식각한 후, 식각 장비의 세라믹계 파트에 부착되어 있는 반응 부산물의 성분을 조사하였다. 상기 성분은 C, F, O, N, Cl, Al, Ti 중 적어도 어느 하나를 포함하였다.
- <51> 따라서, 상기 표 1 및 표 2에 제시된 반응 부산물들의 성분들을 갖는 폴리머를 제거할 수 있는 세정액을 제공하여야 한다.

- <52> 상기 세정액에 포함되는 불화물염은 상기 반응 부산물 중의 성분 중 산화 실리콘 성분을 용해하여 규불화물을 생성하면서 식각 반응을 진행한다. 상기 불화물염은 NH_4F , NH_4HF_2 , NaF 및 KHF_2 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 염이 사용될 수 있다. 이 중에서도 안정성 문제 및 비용 측면에서 NH_4F 가 가장 바람직한 화합물이다.
- <53> 상기 불화물염의 첨가량은 5 내지 10 중량% 범위가 되도록 하는데, 만약 이의 첨가량이 5 중량% 보다 적으면 불소 이온에 의한 응집 제거력이 감소되어 세정이 잘되지 않는다. 만약 이의 첨가량이 10 중량%를 초과하면 이는 상대적으로 유기 용매나 물의 양이 감소한다는 의미이므로 용해력이 감소하여 바람직하지 못하다.
- <54> 적용 가능한 유기산은 아세트산(CH_3COOH)이 포함된다. 상기 유기산은 스웰링 효과를 증가시키기 위해 첨가된다. 본 발명자의 다양한 실험 결과, 유기산을 첨가하지 않을 경우에도 상기 반응 부산물의 세정력은 어느 정도 확보되지만, 염을 다시 석출시키는 문제가 발생된다.
- <55> 적용 가능한 유기 용매로는 디 메틸 아세트아미드(DMAC), 모노 에탄올 아민(MEA) 및 이들의 혼합물 등을 예로 들 수 있으며 이 중에서도 특히 디 메틸 아세트아미드가 바람직하다.
- <56> 유기 용매의 첨가량은 30 내지 50 중량% 범위가 되도록 하는데, 만약 이의 첨가량이 30 중량% 보다 적으면 용해력이 감소하고, 50 중량% 보다 많으면 상대적으로 염의 양이 줄어들기 때문에 세정 효과가 미미하여 바람직하지 못하다.
- <57> 한편, 물은 염을 녹이고 세정액의 극성을 증가시키는 역할을 한다. 이러한 물의 첨가량은 20 내지 50 중량% 범위가 되도록 하는데, 만약 이의 첨가량이 20 중량% 보다 적

으면 염을 용해시키기가 어려워 세정 효과가 미미해지며 이의 첨가량이 50 중량% 보다 많으면 스웰링 효과와 용해력이 감소하므로 바람직하지 못하다.

<58> $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 는 스웰링 효과를 더욱 강화시키기 위해 첨가할 수 있다. 그러나 상기 $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 를 전체 세정액의 10% 이상이 되도록 첨가하게 되면, 상대적으로 염이나 유기 용매가 감소되기 때문에 세정 효과가 감소되므로 적절치 않다.

<59> 이러한 조성의 세정액을 사용하여 식각 장비 내의 세라믹 부품을 세정하는 방법을 설명하기로 한다.

<60> 세정 방법 1

<61> 도 2는 본 발명의 세정액을 사용하여 식각 장치의 세라믹 부품을 세정하는 방법을 나타내는 공정도이다.

<62> 반도체 장치에 적용되는 막들이 식각되면서 발생하는 반응 부산물들이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 식각 장치로부터 분리한다.(S10)

<63> 상기 식각 장치는, 상기 반도체 장치에 적용되는 막들 상에 포토레지스트 패턴이 형성되어 있어서 식각에 의해 상기 포토레지스트 패턴에 의해 마스킹되어 있지 않은 소정 부위를 제거하는 공정을 수행하는 장치로 한정된다. 상기 장치의 세라믹 부품에 흡착된 반응 부산물은 포토레지스트 패턴 및 막이 동시에 식각되면서 발생한다.

<64> 이어서, 상기 분리된 세라믹 부품을 적어도 30°C의 온도를 갖는 세정액에 침지한다. (S12) 상기 세정액 내에 여러개의 세라믹 부품을 한꺼번에 침지할 수도 있다.

<65> 이 때 침지 시간은 세정하고자 하는 세라믹 부품에 흡착되어 있는 반응 부산물의 양, 상기 세라믹 부품의 세정 주기에 따라 달라진다. 즉, 세정 주기가 길거나 흡착된 반응 부산물의 양이 많은 경우에는 좀 더 긴 시간 동안 침지하고, 세정 주기가 짧거나 경화된 유기물의 양이 적은 경우에는 좀 더 짧은 시간 동안 침지하는 것이 가능하여 특별한 제한이 없다. 일반적으로, 1 내지 5 시간 정도 침지한다.

<66> 발명자의 실험 결과, 상기 세정액이 30°C 이하일 경우에는 상기 세정액에 의해 상기 세라믹 파트들에 흡착되어 있는 반응 부산물들이 거의 제거되지 않았다. 때문에, 상기 세정액은 적어도 30°C 이상의 온도를 가져야 한다. 그리고, 상기 세정액의 온도를 높을 경우에는 상기 세정액에 침지하는 시간을 단축할 수 있다. 그러나 상기 세정액의 온도가 너무 높을 경우, 상기 세라믹 파트의 손상을 가져 올 수 있으며 취급 시에 안전성 문제가 있다.

<67> 이어서, 상기 세라믹 부품을 세정액으로부터 건져내고 탈이온수를 이용하여 남아 있는 세정액을 헹구어낸다.(S14) 이 때, 상기 세라믹 부품을 세정액으로부터 건져내면 대부분의 반응 부산물들은 부풀어져 상기 세라믹 부품과 흡착력이 감소되어 있거나, 상기 세라믹 부품으로부터 탈락되어 있다. 따라서, 상기 린스 공정을 수행하면, 상기 반응 부산물들이 대부분 셋겨나가게 된다.

<68> 상기 반응 부산물들이 셋겨나간 세라믹 부품을 열처리한다.(S16) 상기 열처리 공정은 상기 세라믹 부품 내에 얼룩 등의 형태로 미량 남아 있는 반응 부산물들을 제거하기 위한 공정이다. 상기 열처리는 650°C 이상의 온도를 갖는 퍼니스 내에 상기 세라믹 부품을 인입하여 수행한다.

- <69> 이어서, 상기 세라믹 부품에 남아있는 반응 부산물을 완전히 제거하기 위하여 초음파에 의한 세정을 수행한다.(S18)
- <70> 상기 열처리, 초음파 세정을 수행함으로서, 상기 세라믹 부품 내에 남아있는 미량의 반응 부산물까지 제거할 수 있다. 그러나, 열처리 이전까지의 공정에 의해서도 상기 반응 부산물이 거의 제거되기 때문에, 경우에 따라서는 상기 과정을 생략할 수도 있다.
- <71> 상기 세라믹 부품을 베이킹하여 상기 세라믹 부품에 남아있는 수분을 제거한다.(S20) 이어서, 상기 세라믹 부품 내에 반응 부산물이 남아있는지 여부를 검사한다.(S22) 상기 검사는 주사 현미경 및 광학 현미경으로 수행할 수 있다. 그리고 상기 검사를 통해 반응 부산물들이 남아 있는 것이 확인되면, 상기 S10 내지 S20 의 과정을 재 수행한다.
- <72> 상기 설명한 일련의 과정을 수행하면, 포토레지스트 패턴이 형성되어 있는 막을 식각하고 난 후 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 충분히 세정할 수 있다.
- <73> 그러나, 포토레지스트 패턴이 형성되어 있지 않는 막을 식각하고 난 후, 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 상기 방법에 의해 세정하면 상기 반응 부산물의 세정 효과가 거의 없다.
- <74> 상기 포토레지스트 패턴이 형성되어 있지 않을 경우는 예컨대, 식각 대상막의 전면을 식각하는 경우 또는 하드 마스크 패턴에 의해 식각 대상막을 마스킹하여 상기 식각 대상막을 선택적으로 식각하는 경우 등을 포함한다. 그런데 상기 막들을 식각할 때 생기는 반응 부산물은 포토레지스트 패턴을 포함하는 막을 식각할 때 발생하는 반응 부산물

에 비해 더욱 단단하게 부착되기 때문에 더욱 제거하기가 어렵다. 때문에, 상기 설명한 세정 방법1에 의해서는 잘 세정되지 않는다.

<75> 이하에서는, 포토레지스트 패턴이 형성되어 있지 않는 막을 식각하고 난 후, 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 세정하는 방법을 설명한다.

<76> 세정 방법 2

<77> 도 3은 본 발명의 세정액을 사용하여 식각 장치의 세라믹 부품을 세정하는 방법을 나타내는 공정도이다.

<78> 반도체 장치에 적용되는 막들이 식각되면서 발생하는 반응 부산물들이 흡착되어 있는 세라믹 부품을 식각 장치로부터 분리한다.(S100)

<79> 상기 식각 장치는 포토레지스트 패턴이 형성되어 있는 막을 식각하는 장치 뿐 아니라 포토레지스트 패턴이 형성되어 있지 않는 막을 식각하는 장치까지도 포함한다. 그러나, 상기 포토레지스트 패턴이 형성되어 있는 막을 식각하고 난 후, 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품의 세정은 상기에 상술한 세정 방법 1에 의해서 충분히 가능하므로 공정 단계가 추가되는 하기의 방법을 반드시 사용할 필요는 없다.

<80> 이어서, 상기 분리된 세라믹 부품을 적어도 30°C의 온도를 갖는 상기 세정액에 약 2 시간동안 침지한다.(S102) 상기 세정액 내에 여러개의 세라믹 부품을 한꺼번에 침지할 수도 있다.

<81> 이 때 침지 시간은 세정하고자 하는 세라믹 부품에 흡착되어 있는 반응 부산물의 양, 상기 세라믹 부품의 세정 주기에 따라 달라진다. 또한, 상기 세정액의 온도에 따라

서도 달라진다. 즉, 세정 주기가 길거나 흡착된 반응 부산물의 양이 많은 경우에는 좀 더 긴 시간 동안 침지하고, 세정 주기가 짧거나 경화된 유기물의 양이 적은 경우에는 좀 더 짧은 시간 동안 침지하는 것이 가능하여 특별한 제한이 없다. 또한, 상기 세정액의 온도를 높을 경우 침지 시간을 단축한다.

<82> 이어서, 상기 세라믹 부품을 세정액으로부터 건져내고 난 후 강알칼리계 용액 내에 상기 세라믹 부품을 담지한다.(S104)

<83> 상기 세라믹 부품을 상기 세정액으로부터 건져내면, 대부분의 반응 부산물들은 부풀어져 상기 세라믹 부품과 흡착력이 감소되어 있다. 그러나, 상기 반응 부산물은 상기 포토레지스트 패턴을 구비하는 막을 식각하면서 발생하는 반응 부산물에 비해 상기 세라믹 부품의 표면에 더 단단하게 부착되어 있으므로, 상기 세정액에 담지하는 것만으로는 상기 반응 부산물이 거의 제거되지 않는다. 때문에, 상기 강 알칼리계 용액 내에 상기 세라믹 부품을 담지하여, 상기 세라믹 부품 내의 반응 부산물을 더욱 부풀어지게 한다.

<84> 상기 강알칼리계 용액 내에 침지하는 시간은 세정하고자 하는 세라믹 부품에 흡착되어 있는 반응 부산물의 양, 상기 세라믹 부품의 세정 주기에 따라 달라진다. 즉, 세정 주기가 길거나 흡착된 반응 부산물의 양이 많은 경우에는 좀 더 긴 시간 동안 침지하고, 세정 주기가 짧거나 경화된 유기물의 양이 적은 경우에는 좀 더 짧은 시간 동안 침지하는 것이 가능하여 특별한 제한이 없다.

<85> 또한, 상기 강알칼리계 용액의 온도에 따라서도 상기 침지 시간이 달라진다. 상기 강알칼리계 용액의 온도가 높을 경우 침지 시간을 단축할 수 있다. 그러나 상기 강알칼

리계 온도가 너무 높을 경우, 상기 세라믹 부품의 손상 및 안전 사고 등의 위협이 따른다.

<86> 이 때 적용 가능한 강알칼리계 용액은 수산화 나트륨 수용액을 들 수 있다. 그리고, 상기 수산화 나트륨 수용액은 1 내지 3노르말 농도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 수산화 나트륨 수용액의 농도가 낮을 경우 반응 부산물의 스웰링 효과 및 제거력이 감소되고, 상기 수산화 나트륨 수용액의 농도가 높을 경우 원가 상승 및 세라믹 부품이 손상되는 문제가 발생된다. 본 발명자에 의한 반복적인 실험 결과, 상기 수산화 나트륨 수용액은 적어도 30°C의 온도를 가질 때, 상기 세라믹 부품내에 흡착되어 있는 반응 부산물들이 탈락되거나 또는 후속 공정에서 제거될 정도로 충분히 부풀어오르는 것으로 확인되었다.

<87> 상기 강알칼리계 용액 내에 상기 세라믹 부품을 담지하기 이 전에, 상기 세라믹 부품에 남아있는 세정액을 헹구어 내는 과정을 더 수행할 수도 있다. 이는, 상기 강알칼리계 용액의 오염을 방지하기 위한 과정이다.

<88> 이어서, 상기 세라믹 부품을 상기 강알칼리계 용액으로부터 건져내고 탈이온수를 이용하여 남아있는 세정액을 헹구어낸다.(S106) 이 때, 상기 세라믹 부품을 상기 강알칼리계 용액으로부터 건져내면 대부분의 반응 부산물들은 부풀어져 상기 세라믹 부품과 흡착력이 감소되어 있거나, 상기 세라믹 부품으로부터 탈락되어 있다. 따라서, 상기 린스 공정을 수행하면, 상기 반응 부산물들이 대부분 씻겨나가게 된다.

<89> 상기 반응 부산물들이 씻겨나간 세라믹 부품을 열처리한다.(S108) 상기 열처리 공정은 상기 세라믹 부품 내에 얼룩 등의 형태로 미량 남아 있는 반응 부산물을 제거하

기 위한 공정이다. 상기 열처리는 650°C 이상의 온도를 갖는 퍼니스 내에 상기 세라믹 부품을 인입하여 수행한다.

<90> 이어서, 상기 세라믹 부품에 남아있는 반응 부산물을 완전히 제거하기 위하여 초음파에 의한 세정을 수행한다.(S110)

<91> 그러나 상기 열처리, 초음파 세정 등은 경우에 따라 생략할 수도 있다.

<92> 상기 세라믹 부품을 베이킹하여 상기 세라믹 부품에 남아있는 수분을 제거한다.(S112) 이어서, 상기 세라믹 부품 내에 반응 부산물이 남아있는지 여부를 검사 한다.(S114) 상기 검사는 주사 현미경 및 광학 현미경으로 수행할 수 있다.

<93> 상기 설명한 일련의 과정을 수행하면, 포토레지스트 패턴이 형성되어 있는 막을 식각하고 난 후 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품 뿐만 아니라 포토레지스트 패턴이 형성되어 있지 않은 막을 식각하고 난 후 반응 부산물이 흡착되어 있는 세라믹 부품까지도 세정할 수 있다.

【발명의 효과】

<94> 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 효과는,

<95> 첫째, 세정액에 세라믹 부품을 담지하고 린스하는 단순한 과정에 의해서 상기 세라믹 부품을 세정할 수 있다. 때문에 세라믹 부품 세정에 소요되는 시간을 감소시킬 수 있다.

<96> 둘째, 세정을 수행하더라도 세라믹 부품의 손상되거나 또는 파티클이 발생하는 등의 문제가 최소화된다.

<97> 셋째, 세정에 소요되는 비용이 감소된다.

<98> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

5 내지 10 중량%의 불화물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50 중량%의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 불화물염은 불화 암모늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 유기산은 아세트산을 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 유기 용매는 디메틸 아세트 아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 세정액 100 중량부를 기준으로 0 내지 10 중량부의 $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 6】

i) 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품을 5 내지 10 중량%의 불화물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50%의 물을 포함하는 세정액에 침지하는 단계;

ii) 상기 세라믹 부품을 린스하는 단계; 및
iii) 상기 세라믹 부품을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 반응 부산물은 C, N, O, Si, Cl, Al 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 8】

제6항에 있어서, 상기 불화물염은 불화 암모늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 9】

제6항에 있어서, 상기 유기산은 아세트산을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 10】

제6항에 있어서, 상기 유기 용매는 디메틸 아세트 아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 11】

제6항에 있어서, 상기 세정액은 상기 세정액 조성물을 100 중량부를 기준으로 0 내지 10 중량부의 $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 12】

제6항에 있어서, 상기 세정액은 적어도 30℃의 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 13】

제6항에 있어서, 상기 세정액에 침지하는 시간은 1 내지 5 시간의 범위인 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 14】

제6에 있어서, 상기 i) 단계를 수행한 이후에, 상기 세라믹 부품을 강 알칼리계 용액 내에 침지하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 강 알칼리계 용액의 온도는 적어도 30℃의 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 16】

제14에 있어서, 상기 강 알칼리계 용액은 수산화 나트륨 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 17】

제14항에 있어서, 상기 수산화 나트륨 수용액은 1 내지 3노르말 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 18】

제6항에 있어서, i) 내지 iii) 단계를 수행한 이 후에, 상기 세라믹 부품을 초음파 처리하는 단계 및 베이크 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 19】

- i) 소정의 막들이 형성되어 있는 반도체 기판을 건식 식각 장비 내에 인입하여 식각 대상막을 식각하는 단계;
- ii) 상기 식각 장비에서 세라믹 부품을 분리시켜 5 내지 10 중량%의 불화 물염, 10 내지 20 중량%의 유기산 및 30 내지 50 중량 %의 유기 용매 및 20 내지 50%의 물을 포함하는 제1 세정액에 침지하는 단계;
- iii) 상기 세라믹 부품을 수산화 나트륨 수용액으로 이루어진 제2 세정액에 침지하는 단계;
- iv) 상기 세라믹 부품을 린스하는 단계; 및
- v) 상기 세라믹 부품을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 20】

제19항에 있어서, 상기 i) 단계에서 상기 대상막은 전면이 반도체 기판의 상부면에 노출되어 있는 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 21】

제19항에 있어서, 상기 i) 단계에서 상기 대상막은 질화물 계열의 하드 마스크 패턴의 하부에 형성되어 있는 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 22】

제19항에 있어서, 상기 제1 세정액에 포함되는 불화물염은 불화 암모늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 23】

제19항에 있어서, 상기 제1 세정액에 포함되는 유기산은 아세트산을 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 24】

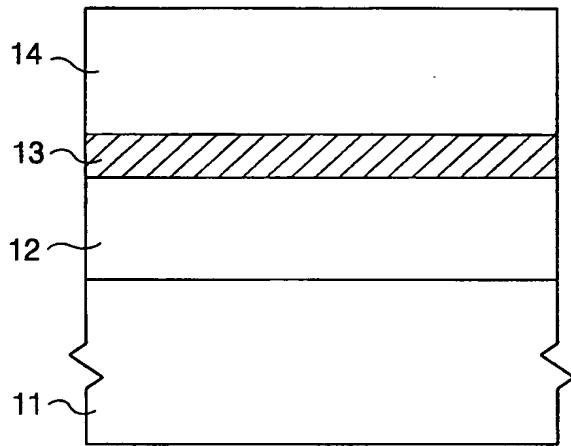
제19항에 있어서, 상기 제1 세정액에 포함되는 유기 용매는 디메틸 아세트 아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【청구항 25】

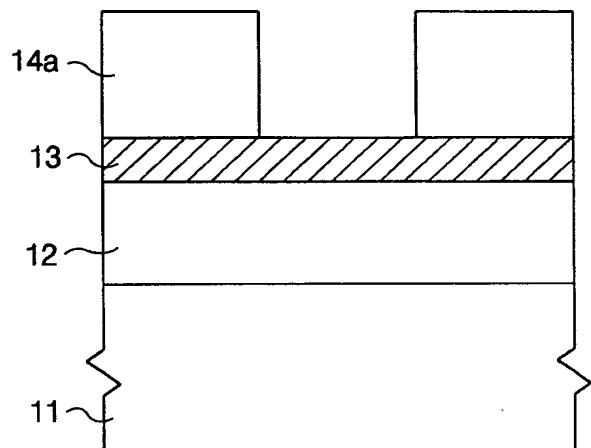
제19항에 있어서, 상기 제1 세정액은 상기 조성물을 100 중량부를 기준으로 0 내지 10 중량부의 $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 식각 부산물이 흡착된 세라믹 부품 세정 방법.

【도면】

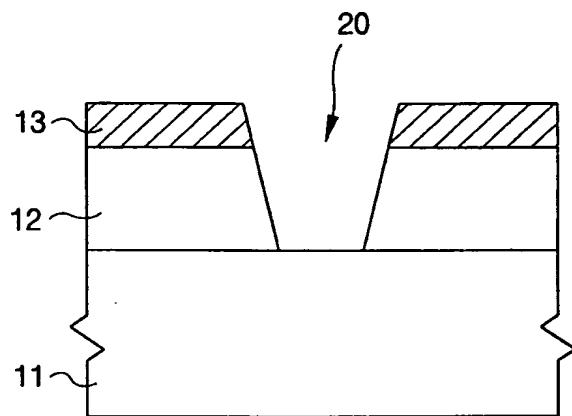
【도 1a】



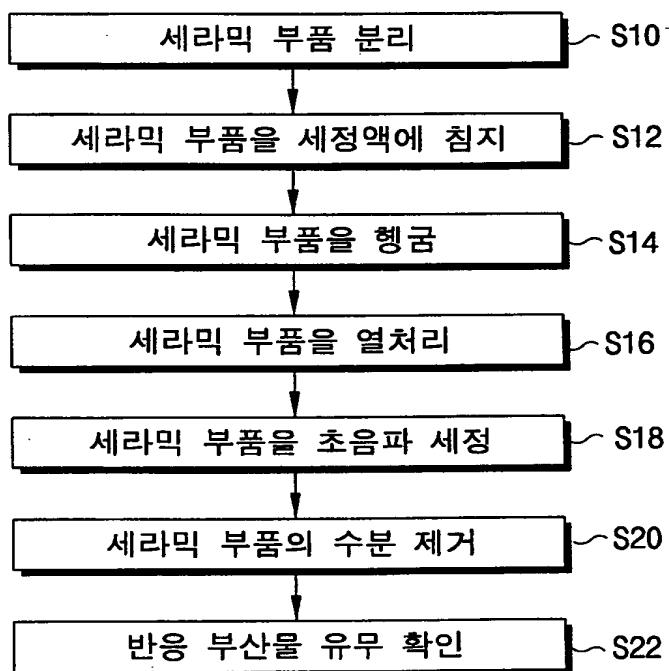
【도 1b】



【도 1c】



【도 2】



【도 3】

